

Photochemical bond-cleavage reactions of functional molecules

著者	Sakuragi Masako
内容記述	Thesis (Ph.D. in Chemistry)--University of Tsukuba, (B), no. 866, 1993.3.25
発行年	1993
URL	http://hdl.handle.net/2241/1909

氏 名(本 籍)	さくらぎ まさこ 桜 木 雅 子 (岐 阜 県)
学 位 の 種 類	博 士 (化 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 866 号
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Photochemical Bond-Cleavage Reactions of Functional Molecules (機能分子の光化学的結合開裂反応)
主 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己
副 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 (併任) 理学博士 矢 部 明

論 文 の 要 旨

本論文は 4 章より成る。第 1 章はジフェニルシクロブテン (I) の二重結合への極性溶媒中のアルコール及びアミンの極性付加を述べたものである。I はアルコール、酢酸及び水中の光照射によりこれらが二重結合に付加したシクロブタン化合物とその中間体の転位により生ずるシクロプロパン化合物を与える。これらの極性溶媒が I の蛍光を効果的に消光する事実等に基づき、この反応が I の励起一重項状態への極性溶媒からのプロトン付加によるカルボカチオンの形成、それへの極性溶媒の求核的付加とシクロプロパン骨格への転位の競争により進行することを提唱した。また I の 3, 3, 4-トリメチル及び 3, 3, 4, 4-テトラメチル誘導体は何れもメタノールの光付加を受けるが、その効率はいずれも I に比べて低く、しかも 1, 2-位のフェニル基間の付加環化によるフェナントレン誘導体の生成と競争する。

また I は N, N-ジエチルアミンの付加を受ける。重水素標識アミンとの反応、アミンによる I の蛍光消光、レーザー光照射による I のラジカルアニオンの過渡吸収の観測等により、これらの反応が I の励起一重項状態へのアミンからの電子移動による I のラジカルアニオンとアミンラジカルカチオンの生成により進行することを明かにした。

第 2 章は、フェニルシクロブテン (II) の光増感酸化を扱う。II の光増感酸化において酸化生成物の一つである 1-(2-ヒドロキシフェニル)シクロプロパンカルボアルデヒドの収率が 1, 4-ジアザ [2, 2, 2] ピシクロオクタン (DABCO) の添加により飛躍的に増加する事実を認め、これが反応過程で生成する過酸化物中間体の DABCO による接触分解によることを明らかにした。さ

らに亜鉛テトラフェニルポルフィリンを増感剤とするときに、これとDABCOは1 : 1の錯体を生成し、この錯体はDABCOのないときと等しい効率で増感作用を示すことを見出した。

第3章は α -トルキシル酸または δ -トルキシニン酸型のシクロブタン環を主鎖に含むポリアミドは熱的に安定であるが、光照射によりシクロブタン環が開環しその結果高分子の分解を起こすことを明かにした。

第4章は代表的なフォトクロミック化合物であるニトロスピロピランの光照射において、フォトクロミー反応は主として励起一重項で起こるのに対し、その劣化は主として三重項状態から起こることをレーザー分光法等により明かにした。

審 査 の 要 旨

本研究は炭素四員環の不飽和及び飽和化合物ならびに環状スピロピランの光による結合開裂反応について新しい知見を提供するものである。とくに1, 2-ジフェニルシクロブテンがアルコールやアミンなどの試剤により光極性付加を起こし、その励起状態の性質について研究したことならびに光増感酸化におけるDABCOの特異的作用を見出したことはこの分野の発展に資するところが大い。

よって、著者は博士（化学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。